

**Lead-free enamel compsn. for decorating low thermal expansion glass-ceramic****Publication number:** FR2732960**Publication date:** 1996-10-18**Inventor:** LABORDE PASCALE; DICKINSON JAMES EDWARD**Applicant:** EUROKERA (FR)**Classification:****- International:** C03C8/02; H05B3/74; C03C8/00; H05B3/68; (IPC1-7): C03C8/02; C03C3/085; C03C17/04; F24C15/10**- european:** C03C8/02; H05B3/74**Application number:** FR19950004547 19950414**Priority number(s):** FR19950004547 19950414**Report a data error here****Abstract of FR2732960**

In a lead-free enamel compsn. comprising finely divided glass and pigment particles and an organic binder, the glass has a thermal expansion coefft. of max.  $55 \times 10^{-7}/K$ , a softening temp. (TL) of  $> 680$  (pref.  $> 750$ ) deg C and a compsn. (by wt., on oxide basis) of 45-60 (pref. 44-55)%  $SiO_2$ , 0-10 (pref. 0-6)%  $B_2O_3$ , 6-17%  $Al_2O_3$ , 0-2%  $Li_2O$ , 0-3%  $K_2O$ ,  $< 4$  ( $< 3.5$ )%  $Li_2O + Na_2O + K_2O$ , 0-12 (pref. 0-2)%  $CaO$ , 0-9%  $MgO$ , 0-17%  $ZnO$ , 0-27 (pref. 13-27)%  $BaO$ , 0-16 (pref. 0-2)%  $SrO$ , 22-42%  $CaO + MgO + ZnO + BaO + SrO$ , 0-2%  $TiO_2$  and 0-7 (pref. 0-2)%  $ZrO_2$ . Also claimed are (i) a low or zero thermal expansion glass-ceramic article (pref. a cooker plate) with a decoration formed using the above enamel compsn.; and (ii) an enamel obtained by firing the above compsn.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 732 960**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **95 04547**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : C 03 C 8/02, 3/085, 17/04, F 24 C 15/10

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 14.04.95.

③① Priorité :

⑦① Demandeur(s) : **EUROKERA SOCIETE ANONYME**  
— FR.

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 18.10.96 Bulletin 96/42.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑦② Inventeur(s) : **LABORDE PASCALE et DICKINSON  
JAMES EDWARD.**

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : **CABINET DE BOISSE.**

⑤④ **NOUVEAUX EMAUX SANS PLOMB POUR LA DECORATION DE VITROCERAMIQUES A FAIBLE DILATATION.**

⑤⑦ L'invention concerne une composition d'émail sans  
plomb, comprenant des particules de verre finement divi-  
sées, des particules de pigment finement divisées et un  
liant organique, caractérisée en ce que le verre présente  
un coefficient de dilatation thermique inférieur ou égal à  $55$   
 $10^{-7}/^{\circ}\text{K}$  et a la composition suivante en % poids sur la base  
des oxydes

$\text{SiO}_2$  45-60

$\text{B}_2\text{O}_3$  0-10

$\text{Al}_2\text{O}_3$  6-17

$\text{Li}_2\text{O}$  0-2

$\text{Na}_2\text{O}$  0-3

$\text{K}_2\text{O}$  0-3

$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 4$

$\text{CaO}$  0-12

$\text{MgO}$  0-9

$\text{ZnO}$  0-17

$\text{BaO}$  0-27

$\text{SrO}$  0-16

$\text{CaO} + \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{BaO} + \text{SrO}$  22-42

$\text{TiO}_2$  0-2

$\text{ZrO}_2$  0-7

ledit verre ayant une température de ramollissement  $T_r$   
supérieure à  $680^{\circ}\text{C}$ .

Application à la décoration de plaques de cuisson, no-  
tamment.

**FR 2 732 960 - A1**



L'invention concerne des compositions d'émaux destinées à la décoration d'articles en vitrocéramiques à dilatation faible, voire nulle, et notamment de plaques de cuisson.

La plupart des plaques de cuisson vitrocéramiques commerciales sont décorées à l'aide d'émaux différemment colorés. Cette décoration répond d'une part à des critères esthétiques, impliquant une grande variété de teintes et de motifs. D'autre part, un objectif de sécurité est atteint en soulignant avec ces décors l'emplacement des zones de chauffe qui, au cours du fonctionnement de la plaque de cuisson, peuvent atteindre des températures élevées.

La réalisation d'émaux s'effectue normalement en plusieurs étapes. Tout d'abord, un verre est fondu d'après les techniques classiques de l'industrie verrière. Ce verre est ensuite broyé à une granulométrie compatible avec l'application ultérieure de l'émail au travers d'un écran de sérigraphie. La poudre ainsi obtenue est additionnée des pigments qui conféreront à l'émail sa teinte et son opacité. Ce mélange pulvérulent est finalement incorporé dans un liant organique dans des proportions ajustées à la viscosité souhaitée pour la pâte résultante. L'émail est ainsi prêt à l'emploi. Il est appliqué sur le substrat par sérigraphie directe, transfert par décalcomanie ou par tout autre procédé, puis séché et cuit par un cycle thermique approprié, comprenant typiquement un palier à une température supérieure à 900°C.

Au-delà des deux fonctions évoquées précédemment, ces décorations doivent répondre à des spécifications physico-chimiques découlant des conditions d'utilisation des plaques de cuisson vitrocéramiques. Par exemple, les décors doivent pouvoir résister aux attaques par des acides et des bases, être faciles à nettoyer, même après calcination de résidus d'aliments et avoir une bonne résistance à l'abrasion. Par ailleurs, la viscosité du verre constituant l'émail doit être suffisamment faible à la température de nappage, pour ne pas affecter les caractéristiques du substrat vitrocéramique. De façon traditionnelle, l'introduction d'oxyde de plomb dans la composition du verre constituant l'émail abaisse fortement sa viscosité et garantit ainsi un bon nappage, c'est-à-dire un bon mouillage et un bon recouvrement de la vitrocéramique par l'émail. Cependant, au vu de la tendance actuelle à éliminer les éléments toxiques des produits à usage culinaire, nous considérons que les émaux utilisés pour la décoration de plaques de cuisson vitrocéramiques doivent être exempts

de tels éléments et en particulier de métaux lourds, tels que le plomb. Enfin, le coefficient de dilatation thermique de l'émail ne doit pas être trop élevé, afin d'être compatible avec le substrat vitrocéramique qui, normalement constitué de microcristaux de  $\beta$ -quartz ou de  $\beta$ -spodumène, a un coefficient de dilatation faible ou nul.

L'invention a pour objet de fournir une composition d'émail qui soit exempte de plomb ou autre métal toxique et soit utilisable pour la décoration d'articles en vitrocéramiques à dilatation faible ou nulle, en particulier de plaques de cuisson. Plus précisément, l'invention concerne une composition d'émail sans plomb, comprenant des particules de verre finement divisées, des particules de pigment finement divisées et un liant organique, caractérisée en ce que le verre présente un coefficient de dilatation thermique inférieur ou égal à  $55 \times 10^{-7}/K$  et a la composition suivante, en % en poids sur la base des oxydes

	$SiO_2$	45-60
15	$B_2O_3$	0-10
	$Al_2O_3$	6-17
	$Li_2O$	0-2
	$Na_2O$	0-3
	$K_2O$	0-3
20	$Li_2O+Na_2O+K_2O$	< 4
	$CaO$	0-12
	$MgO$	0-9
	$ZnO$	0-17
	$BaO$	0-27
25	$SrO$	0-16
	$CaO+MgO+ZnO+BaO+SrO$	22-42
	$TiO_2$	0-2
	$ZrO_2$	0-7

ledit verre ayant une température de ramollissement  $T_L$  supérieure à  $680^\circ C$ .

De préférence, la composition du verre, en pourcentages pondéraux sur la base des oxydes, est la suivante :

$SiO_2$	45-55
---------	-------

	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-6	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-17	
	Li <sub>2</sub> O	0-2	
	Na <sub>2</sub> O	0-3	
5	K <sub>2</sub> O	0-3	
	Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	< 3,5	
	CaO	0-2	
	MgO	0-9	
	ZnO	0-17	
10	BaO	13-27	
	SrO	0-2	
	CaO+MgO+ZnO+BaO+SrO	22-42	
	TiO <sub>2</sub>	0-2	
	ZrO <sub>2</sub>	0-2	

15 De préférence également, la température de ramollissement  $T_L$  du verre, dont la composition est comprise dans la gamme ci-dessus, est supérieure à 750°C.

Les compositions d'émaux de l'invention présentent des propriétés de viscosité telles qu'un bon nappage de l'émail sur l'article vitrocéramique à décorer peut être obtenu à des températures de 900 à 1000°C.

20 Les émaux obtenus à partir des compositions de l'invention présentent une bonne résistance aux sollicitations mécaniques, telles que l'abrasion, à la température d'utilisation de la plaque de cuisson, qui est typiquement de l'ordre de 600-640°C, en partie du fait que le constituant verre de ces compositions présente une température de ramollissement  $T_L$  (viscosité de  $10^{7,6}$  Pa.s) supérieure à 680°C, de préférence  
25 supérieure à 750°C, ce qui permet d'envisager des températures d'utilisation de la plaque plus élevées.

De plus les émaux fabriqués à partir des compositions de la présente invention ont de bonnes caractéristiques de durabilité chimique, nettoyabilité et résistance aux chocs thermiques.

30 Les domaines définis ci-dessus pour chacun des composants du verre sont critiques pour l'obtention des propriétés souhaitées.

La silice est un composant classique des verres et joue un rôle prépondérant

pour les propriétés telles que la dureté du verre et la durabilité chimique. Sa teneur sera supérieure à 45% afin d'avoir une bonne dureté et une bonne durabilité chimique du verre ; elle ne devra pas excéder 60% afin de permettre une fusion et un nappage corrects.

- 5         $B_2O_3$  est un constituant essentiel de l'émail, puisqu'il permet d'abaisser la viscosité de l'émail et donc de garantir un bon nappage sur le substrat vitrocéramique, tout en ne causant pas une augmentation exagérée du coefficient de dilatation. La qualité du nappage influe directement sur la facilité de nettoyage de l'émail, qui est meilleure pour les surfaces lisses. Cet oxyde améliore de plus la résistance à  
10 l'abrasion de l'émail. Sa concentration ne doit pas excéder 10% afin d'éviter l'apparition d'une irisation indésirable autour des éléments du décor, après cuisson de celui-ci. De préférence la teneur en  $B_2O_3$  est d'au plus 6%.

- $Al_2O_3$  doit être maintenu à une concentration supérieure à 6% afin d'obtenir un émail dur et une température de ramollissement au-dessus de 680°C, et de  
15 préférence supérieure à 750°C. Il est de plus connu que l'alumine accroît de ce fait la microdureté de l'émail et donc sa résistance à la rayure. Au-dessus de 17% d' $Al_2O_3$ , la viscosité devient trop élevée pour permettre un nappage correct de l'émail.

- $ZrO_2$  a pour effet essentiel de durcir l'émail. Il joue également un rôle très positif pour sa durabilité chimique et n'augmente pas la dilatation du verre. Sa  
20 concentration ne doit pas dépasser 7%, seuil au-dessus duquel il devient difficile de fondre le verre sans inclusions solides infondues.

- Utilisés individuellement ou en combinaisons,  $Li_2O$ ,  $Na_2O$  et  $K_2O$  facilitent la fusion du verre et abaissent la viscosité de l'émail résultant, favorisant ainsi son nappage sur la vitrocéramique sous-jacente. Par contre, leurs concentrations  
25 individuelles doivent rester inférieures à 2%, 3% et 3%, respectivement et leur concentration cumulée inférieure à 4%, de préférence 3,5%, afin, de conserver à l'émail un coefficient de dilatation compatible avec celui de la vitrocéramique, soit préférentiellement inférieur ou égal à  $55 \times 10^{-7}/K$  et une température de ramollissement supérieure à 680°C, et de préférence supérieure à 750°C. Des teneurs excessives en  
30 ces oxydes de métaux alcalins résultent dans des tensions à l'interface entre vitrocéramique et émail, qui peuvent se traduire par un écaillage de ce dernier lors des cyclages thermiques en utilisation. D'autre part les concentrations en oxydes de

métaux alcalins doivent être suffisamment faibles pour ne pas détériorer la résistance à la rayure de l'émail et lui conserver une bonne durabilité chimique, en particulier aux acides.

CaO peut être présent pour améliorer la durabilité chimique du verre et le nappage de l'émail. Sa concentration dans la composition des verres de l'invention ne doit pas excéder 12% pour maintenir une bonne résistance à l'abrasion. Cet oxyde peut avantageusement être remplacé totalement ou partiellement par ZnO, BaO, SrO et MgO, pour améliorer la résistance à l'abrasion de l'émail, pourvu que :

la teneur en MgO soit inférieure à 9% afin de garantir une bonne durabilité chimique ;

la teneur en ZnO soit maintenue en-dessous de 17% afin de conserver une température de ramollissement supérieure à 680°C, et de préférence à 750°C ;

la teneur en BaO n'excède pas 27% afin de maintenir un bon nappage de l'émail. De préférence, la teneur en BaO, lorsqu'on en utilise, sera supérieure à 13% pour garantir une bonne durabilité chimique, et

la teneur en SrO soit inférieure à 16% pour conserver une bonne résistance à l'abrasion.

La teneur totale en oxydes d'éléments divalents CaO, BaO, ZnO, MgO et SrO doit être supérieure à 22% afin de conserver un coefficient de dilatation thermique inférieur ou égal à  $55 \times 10^{-7} / ^\circ\text{K}$  et d'assurer un bon nappage de l'émail sur la vitrocéramique; elle ne doit pas excéder 42% pour conserver une bonne durabilité chimique et une bonne résistance à l'abrasion.

Pour obtenir un émail, une charge ou des pigments sont normalement ajoutés au verre après broyage de celui-ci. Quand un émail blanc est souhaité, l'usage des oxydes de titane ou de cérium comme pigment est habituel. L'utilisation du premier est cependant préférée pour l'obtention d'émaux très blancs et opaques, ainsi que pour garantir à l'émail une bonne résistance à l'abrasion. Pour assurer cette dernière caractéristique, le pigment doit être très fin, de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  ou moins, afin d'empêcher tout déchaussement des grains de pigment hors de la matrice vitreuse.

D'autres oxydes, tels ceux de fer, chrome, cobalt, manganèse, seuls, en mélanges ou additionnés aux oxydes de cérium ou titane, sont utilisés pour l'obtention d'émaux colorés.

Le niveau d'addition pondérale de pigments au verre de base est typiquement de l'ordre de 10 à 40%, selon la couleur et l'opacité souhaitées.

Les procédures expérimentales suivantes ont été suivies pour les études ayant débouché sur la présente invention.

- 5 Les verres sont fondus à 1550 degrés C, en quantité suffisante pour qu'après broyage, suffisamment de matériau soit disponible pour le reste du procédé. A la fin du cycle de fusion, soit typiquement après 4 heures à la température précitée, une partie du verre est versée dans de l'eau, puis séchée à l'étuve, alors que la partie restante est coulée sous forme de plaque, afin de permettre la caractérisation du verre.
- 10 Le verre versé dans de l'eau est sous forme de fragments informes qui sont broyés et tamisés en plusieurs étapes, jusqu'à ce qu'une granulométrie suffisamment fine (de l'ordre de 4 à 5  $\mu\text{m}$ ) pour le procédé ultérieur d'application de l'émail soit obtenue. Le broyage est effectué à l'aide de broyeurs à boulets d'alumine, à sec ou en milieu alcoolique, ou encore à l'aide de broyeurs par attrition en milieu alcoolique.
- 15 La poudre recueillie est alors séchée et subit un contrôle granulométrique.
- A ce stade, les pigments sont ajoutés et mélangés avec la poudre de verre obtenue précédemment. La nature et la quantité de ces pigments dépendent de la couleur visée pour l'émail final. De façon classique, les émaux blancs sont obtenus par ajout d'oxydes de cérium ou de titane, dont la granulométrie moyenne est de
- 20 l'ordre ou inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , non seulement pour le pouvoir de coloration et d'opacification, mais aussi pour la résistance à l'abrasion de l'émail final. Dans le cas d'émaux bruns, les pigments sont, de façon classique, des oxydes de chrome, fer, cobalt, zinc, manganèse ou autres éléments de transition. Les fractions pondérales de pigments ajoutés au verre de base peuvent atteindre ou dépasser 40%. Les propriétés
- 25 rapportées dans le Tableau 1 ont été obtenues sur des émaux contenant 30% d'oxyde de titane.
- La dernière étape de fabrication de l'émail consiste à incorporer un liant organique dans le mélange pulvérulent du verre et des pigments. Tout type de liant organique utilisé pour l'application envisagée peut-être employé et en particulier les
- 30 liants à base d'huile de pin ou de résines acryliques, à des teneurs variant typiquement entre 30 et 50% pondéraux. La proportion de ce liant détermine la viscosité de la pâte et permet d'ajuster l'épaisseur d'émail après cuisson. Dans le cas des décorations pour



plaques de cuisson vitrocéramiques l'épaisseur de la couche d'émail n'excède en principe pas 5-6  $\mu\text{m}$ .

L'application de l'émail sur le substrat vitrocéramique peut être effectuée par sérigraphie directe, par décalcomanie ou tout autre procédé.

- 5 La cuisson de l'émail est ensuite réalisée suivant un cycle thermique comprenant un palier à une température maximale de 925 degrés C pendant 20 minutes. A l'issue de cette cuisson, la couche d'émail a typiquement une épaisseur de l'ordre de 3 à 5  $\mu\text{m}$ .

- 10 La dilatation thermique est mesurée à l'aide d'un dilatomètre différentiel entre la température ambiante et 300°C. La température de ramollissement du verre de base de l'émail est mesurée par une technique d'étirement de fibre, classique dans le domaine verrier.

La durabilité chimique est quantifiée à l'aide des tests normalisés ISO 2742, pour la résistance aux acides, et ISO 2745, pour la durabilité basique.

- 15 Le niveau d'irisation est évalué à partir d'un classement d'après appréciation visuelle: 1, pas d'irisation; 2, faible irisation de largeur inférieure à 2mm; 3, irisation moyenne de largeur inférieure à 4mm; 4, forte irisation, de largeur supérieure à 4mm.

- 20 La résistance à l'abrasion est mesurée à l'aide d'un test représentatif des conditions d'utilisation des plaques de cuisson vitrocéramique, à savoir le nettoyage avec des tampons abrasifs. Dans ce test, l'échantillon émaillé est animé d'un mouvement de translation horizontale alternative sur un tampon abrasif commercial, communément utilisé pour l'entretien des ustensiles de cuisine, lui-même placé sur un support tournant à environ 60 rotations par minute. L'échantillon à tester est pressé sur le tampon abrasif avec une pression de l'ordre de 1,5 bar. Le test dure 4 minutes.
- 25 Ce test est effectué en présence d'eau, ce qui le rend très sévère. Les émaux sont classés sur une échelle arbitraire, d'après appréciation visuelle: 1, pas de changement d'aspect de l'émail; 2, apparition d'une zone contrastée, indicatrice d'un début d'abrasion; 3, disparition localisée de l'émail; 4: disparition étendue de l'émail; 5: disparition complète de l'émail.

- 30 La nettoyabilité et la tachabilité de l'émail sont évaluées de la façon suivante. Un mélange de viande hachée, oeuf, lait, sucre, farine, gruyère, tapioca et concentré de tomate, est placé pendant 10 minutes entre une casserole remplie d'eau et la zone

émaillée de la plaque de cuisson en chauffe. Ce mélange brûlé et collé sur la plaque est ensuite plus ou moins facile à nettoyer. A l'issue de cinq répétitions de cette procédure, plusieurs niveaux de nettoyabilité sont alors définis, entre 1, pour un nettoyage parfait, et 3, pour la présence importante et non nettoyable de résidus de cuisson. Cette nettoyabilité est une fonction inverse de la rugosité de surface de l'émail.

Le Tableau 1 présente un groupe de compositions de verres sans plomb permettant la fabrication d'émaux à dilatation inférieure ou égale à  $55 \times 10^{-7}/K$  pour décoration de vitrocéramiques à faible dilatation, voire à dilatation nulle, ayant des caractéristiques de viscosité permettant la fusion du verre de base et le nappage de l'émail, ainsi qu'une bonne durabilité chimique et une bonne résistance à l'abrasion. Ces compositions sont exprimées sur la base des oxydes et illustrent divers aspects de composition de la présente invention. il est à noter que les verres peuvent être fondus à partir des matières premières usuelles, sous forme d'oxydes ou d'autres composés, qui par décomposition se transforment en oxydes, dans les proportions souhaitées. Par exemple, le carbonate de lithium et le nitrate de sodium peuvent être utilisés comme sources d'oxydes de lithium et de sodium, respectivement.

Les propriétés rapportées dans le Tableau 1 ont été mesurées sur les émaux obtenus dans les conditions expérimentales décrites ci-dessus, en particulier avec des émaux contenant 30% d'oxyde de titane comme charge/pigment et 50% de liant organique.

Les caractéristiques des exemples du tableau 1 sont résumées ci-après. Les exemples 1 à 7 permettent d'obtenir des verres ayant des propriétés telles qu'ils peuvent servir à la fabrication d'émaux pour la décoration de vitrocéramiques à coefficient de dilatation faible ou nul, les exemples 2 et 5 constituant des compositions préférées.

Bien qu'aucun résultat ne soit rapporté ici, les émaux de l'invention présentent une bonne résistance aux attaques acides et basiques, suivant les tests ISO 2742 et ISO 2745.

Les modes de réalisation décrits ne sont que des exemples et pourraient être modifiés, notamment par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

- TABLEAU 1 -

EXEMPLES	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	57,5	47,0	52,1	48,2	52,1	51,7	51,4
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6	4,9	0,0	5,1	5,5	5,5	5,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,3	6,5	16,1	6,7	7,3	7,2	7,2
Li <sub>2</sub> O	0,5	0,0	0,0	1,2	1,3	1,3	0,0
Na <sub>2</sub> O	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
K <sub>2</sub> O	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
CaO	5,1	1,0	11,1	1,0	1,1	1,1	0,0
MgO	3,6	0,0	7,9	0,0	8,1	0,0	3,1
ZnO	0,0	14,5	12,8	15,1	0,0	16,2	16,1
BaO	12,7	26,1	0,0	21,0	22,7	0,0	13,7
SrO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	15,2	0
ZrO <sub>2</sub>	6,1	0,0	0,0	1,6	1,8	1,8	1,8
TiO <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
T <sub>L</sub> (°C)	808	830			787	820	795
Coefficient de dilatation (x10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	53	51	47	52	54	51	51
Irisation	1	1	1	1	1	1	1
Abrasion	3	1	2	1	1	2	
Nettoyabi- lité					1		

REVENDICATIONS

1. Une composition d'émail sans plomb, comprenant des particules de verre finement divisées, des particules de pigment finement divisées et un liant organique, caractérisée en ce que le verre présente un coefficient de dilatation thermique inférieur  
 5 ou égal à  $55 \cdot 10^{-7} / ^\circ\text{K}$  et a la composition suivante en % poids sur la base des oxydes

	$\text{SiO}_2$	45-60
	$\text{B}_2\text{O}_3$	0-10
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	6-17
	$\text{Li}_2\text{O}$	0-2
10	$\text{Na}_2\text{O}$	0-3
	$\text{K}_2\text{O}$	0-3
	$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	< 4
	$\text{CaO}$	0-12
	$\text{MgO}$	0-9
15	$\text{ZnO}$	0-17
	$\text{BaO}$	0-27
	$\text{SrO}$	0-16
	$\text{CaO}+\text{MgO}+\text{ZnO}+\text{BaO}+\text{SrO}$	22-42
	$\text{TiO}_2$	0-2
20	$\text{ZrO}_2$	0-7

ledit verre ayant une température de ramollissement  $T_L$  supérieure à  $680^\circ\text{C}$ .

2. Composition d'émail selon la revendication 1, caractérisée en ce que ledit verre a une température de ramollissement supérieure à  $750^\circ\text{C}$ .

3. Composition d'émail selon la revendication 1, caractérisée en ce que la  
 25 teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  est inférieure à 6% en poids.

4. Composition d'émail selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la composition du verre, en pourcentages pondéraux sur la base des oxydes, est la suivante:

	$\text{SiO}_2$	45-55
30	$\text{B}_2\text{O}_3$	0-6
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	6-17
	$\text{Li}_2\text{O}$	0-2

11

	Na <sub>2</sub> O	0-3	
	K <sub>2</sub> O	0-3	
	Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	< 3,5	
	CaO	0-2	
5	MgO	0-9	
	ZnO	0-17	
	BaO	13-27	
	SrO	0-2	
	CaO+MgO+ZnO+BaO+SrO	22-42	
10	TiO <sub>2</sub>	0-2	
	ZrO <sub>2</sub>	0-2	

5. Article en vitrocéramique à dilatation thermique faible ou nulle, comportant une décoration réalisée à l'aide d'une composition d'émail, caractérisé en ce que ladite composition d'émail est telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à

15 4.

6. Article selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est une plaque de cuisson.

7. Email obtenu par cuisson d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2732960

N° d'enregistrement  
nationalFA 513475  
FR 9504547

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	GB-A-2 263 478 (CARL ZEISS STIFTUNG) * revendications 1,9-20 *	1-3,5-7
A	US-A-5 326 728 (G.R.M. BOURY ET AL.) * abrégé *	1
X	EP-A-0 267 154 (CIBA GEIGY AG) * page 1, ligne 43 - ligne 59 *	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 8, 22 Août 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 57807, page 242; * abrégé * & JP-A-05 841 738 (NARUMA CHINA CORP.) 11 Mars 1983	1-5
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 116, no. 16, 20 Avril 1992 Columbus, Ohio, US; abstract no. 157477, page 353; * abrégé * & JP-A-03 183 639 (ISHIZUKA GLASS COMPANY LTD.) 9 Août 1991	1-4
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 18, 4 Novembre 1991 Columbus, Ohio, US; abstract no. 188527, page 336; * abrégé * & JP-A-03 146 437 (HITACHI CHEMICAL CO. LTD.) 21 Juillet 1991	1-4
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
21 Décembre 1995		Reedijk, A
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 (12/91) (P04C12)